

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-073280

(43)Date of publication of application : 07.03.2000

(51)Int.Cl.

D06M 15/03
A01N 33/12
A61L 2/16
D01F 1/10
D01F 11/08
D06M 13/463
// D01F 6/18

(21)Application number : 10-240290

(71)Applicant : JAPAN EXLAN CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.1998

(72)Inventor : WAKITANI MITSURU

OBARA NORIYUKI

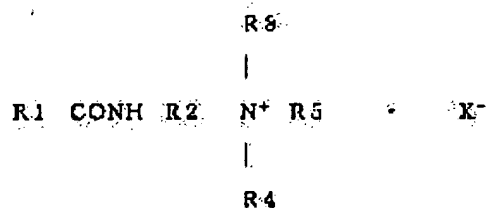
OBARA HIROMI

(54) ANTIMICROBIAL ACRYLIC FIBER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antimicrobial acrylic fiber capable of preventing the discoloration thereof in each finishing process, and having antimicrobial properties hardly reduced by dyeing and laundering by allowing the pores in the interior of the fiber to carry a chitosan, and further allowing a specific quarternary ammonium salt to bind to the anionic group of the fiber.

SOLUTION: This antimicrobial acrylic fiber is obtained by dipping a porous acrylic gel fiber into a chitosan solution, subjecting the dipped fiber to a neutralizing treatment to insolubilize the chitosan, drying the obtained fiber to compact the fiber, imparting a quarternary ammonium salt-based agent of the formula [R1 is an 8-21C alkyl or alkenyl; R2 is a 2-5C alkylene; R3 and R4 are each a 1-5C alkyl; R5 is a 1-5C (hydroxy)alkyl; X is I, Cl, Br or the like], e.g. stearylamidopropyldimethylhydroxyethylammonium nitrate to allow the agent to bind with an anionic group of the acrylic fiber. The antimicrobial acrylic fiber has ≥ 23 mmol/kg of the quarternary ammonium salt and the non-binding anionic group, and ≥ 2.2 of a bacteriostatic activity value.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-73280

(P2000-73280A)

(43) 公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
D 0 6 M 15/03		D 0 6 M 15/03	4 C 0 5 8
A 0 1 N 33/12	1 0 1	A 0 1 N 33/12	1 0 1 4 H 0 1 1
A 6 1 L 2/16		A 6 1 L 2/16	Z 4 L 0 3 3
D 0 1 F 1/10		D 0 1 F 1/10	4 L 0 3 5
11/08		11/08	4 L 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-240290

(22) 出願日 平成10年8月26日(1998.8.26)

(71) 出願人 000004053

日本エクスラン工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 脇谷 満

岡山県岡山市海吉2148-10

(72) 発明者 小原 則行

岡山県倉敷市東富井800-1

(72) 発明者 小原 裕美

岡山県倉敷市東富井800-1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性アクリル繊維及びその製造方法

(57) 【要約】

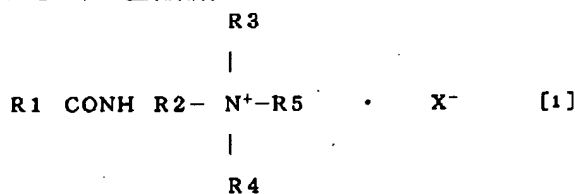
【目的】 良好な染色性(濃色染色性)を有し、さらには抗菌性能が洗濯等により低下しないカチオン染料可染性抗菌性アクリル繊維を提供する。

【構成】 繊維内部の細孔にキトサンを担持し該繊維を構成する重合体の有するアニオン性基の一部は特定の化学式で示される第4級アンモニウム塩系薬剤と結合しており、さらに好ましくは結合していないアニオン性基を23mmol/kg以上含有し静菌活性値が2.2以上であるカチオン染料可染性抗菌性アクリル繊維。

【効果】 耐久性に富んだ抗菌性と濃色染色性を有し、快適な衣料、寝装、インテリア製品、生活資材、産業資材等の用途分野に広く用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】繊維内部の細孔にキトサンを担持し、該繊維を構成する重合体の有するアニオン性基の一部は下記一般式〔1〕で示される第4級アンモニウム塩系薬剤の



R1:炭素数8～21のアルキル基またはアルケニル基

R2:炭素数2～5のアルキレン基

R3およびR4:炭素数1～5のアルキル基

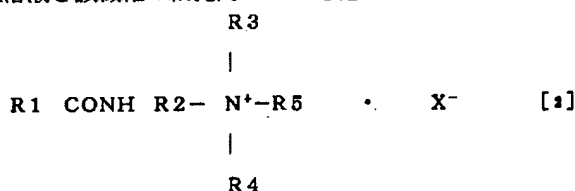
R5:炭素数1～5のアルキル基またはヒドロキシアルキル基

X:I, Cl, Br, NO₃, CH₃SO₄, C₂H₅SO₄, OH,

H₂PO₄, CH₃COOから選ばれる一種

【請求項2】第4級アンモニウム塩系薬剤と非結合のアニオン性基を23mmol/kg以上有し、且つ抗菌性として静菌活性値が2.2以上であることを特徴とする請求項1記載の抗菌性アクリル繊維。

【請求項3】アクリロニトリル系ポリマーを湿式紡糸し緻密化工程の前にキトサンの酸性溶液を該繊維の細孔内



R1:炭素数8～21のアルキル基またはアルケニル基

R2:炭素数2～5のアルキレン基

R3およびR4:炭素数1～5のアルキル基

R5:炭素数1～5のアルキル基またはヒドロキシアルキル基

X:I, Cl, Br, NO₃, CH₃SO₄, C₂H₅SO₄, OH,

H₂PO₄, CH₃COOから選ばれる一種

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカチオン染料可染抗菌性アクリル繊維およびその製造方法に関する。より詳しくは抗菌性を有しながら良好な染色性（濃染色性）を兼備し、各種製品への加工工程において光、熱、加工薬剤等による変色・着色がなく、さらには抗菌性能が染色および洗濯によって低下しない実用性能の高いカチオン染料可染抗菌性アクリル繊維およびその製造方法を提供する。

【0002】

【従来の技術】近年、社会の成熟化や高齢化の進展、豊かで快適な生活環境を求める傾向に伴い、健康の維持・

1種以上と結合していることを特徴とする抗菌性アクリル繊維。

【化1】

に含浸させ、中和し不溶化したのち乾燥緻密化処理を施しアクリル繊維内部細孔にキトサンを担持せしめ、更に下記一般式〔2〕で示される第4級アンモニウム塩系薬剤の1種類以上を付与することを特徴とする抗菌性アクリル繊維の製造方法。

【化2】

増進に対する要望が高まり、より清潔で快適な衣料、寝装、インテリア製品あるいは生活資材等の出現が望まれている。その方法の一つとして、私たちの生活環境に悪影響を及ぼす微生物の発生を防ぎ、その生育・繁殖を抑え、衛生的で清潔な生活環境を維持するため、各種抗菌性繊維の開発が行われている。

【0003】かかる要求に応えるための抗菌性薬剤として、陽イオン界面活性剤は逆性石けんとしてよく知られ、病院における手指や手術部の消毒などの医療関係あるいは食品製造加工場等における滅菌・消毒等の衛生方面に利用されている。また、陽イオン界面活性剤の中でも第4級アンモニウム塩が強い殺菌力を有し、その代表的なものとして、ラウリル・ジメチル・ベンジル・アン

モニウムクロライド（別称、塩化ベンザルモニウム）があり、繊維用抗菌剤としてはオルガノシリコン第4級アンモニウム塩がよく知られている。また、第4級アンモニウム塩のアクリロニトリル系繊維への適用例としては、特公平3-16423号公報に記載の様に、オルガノシリコン第4級アンモニウム塩、例えばジメチル・オクタデシル・（3-トリメトキシシリル）-プロピルアンモニウムクロライドを染色・晒後等の最終繊維製品に対して、浸漬して吸着させ乾燥固着処理する方法が一般的である。また、特公平3-216743号公報に記載の様に、第4級アンモニウム塩で処理した製品は、一般に熱による着色が大きい問題があることが述べられている。

【0004】第4級アンモニウム塩を、スルホン酸基を有するカチオン染料可染性アクリロニトリル系繊維の染色工程以前の工程で処理すると、染着座席であるスルホン酸基が第4級アンモニウム塩（カチオン）で封鎖され、あとで染色することが難しくなる。特に強い殺菌性・抗菌性を有するラウリル・ジメチル・ベンジル・アンモニウムクロライドおよびジメチル・オクタデシル・（3-トリメトキシシリル）-プロピルアンモニウムクロライドを、スルホン酸基を有するカチオン染料可染性アクリロニトリル系繊維に前処理すると、染着座席のスルホン酸基が強固に封鎖され、後で染色性が得られないといった問題を生じる。

【0005】一方、第4級アンモニウム塩以外の薬剤によるアクリロニトリル系繊維への適用例としては、銀イオンまたは銅イオンが優れた抗菌性を示すことから、こ

れらの金属イオンの特性を利用して、アクリロニトリル系繊維に抗菌性を付与する方法が知られている（特開昭52-92000号、特開平3-199418号公報等）。しかし、これらは光・熱または各種加工工程で使用する薬剤等の影響で着色・変色することがあり、加工上制約を受けるといった問題がある。

【0006】

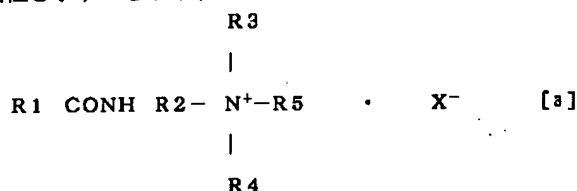
【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる従来技術の問題点を解消するために創案されたものであり、その目的とするところは抗菌性を有しながら、良好な染色性（濃染色性）を兼備し、各種製品への加工工程において、光・熱、加工薬剤等による変色がなく、さらには抗菌性能が染色および洗濯によって低下しないカチオン染料可染抗菌性アクリル繊維及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のかかる目的は、繊維内部の細孔にキトサンを担持し、該繊維を構成する重合体の有するアニオン性基の一部は下記一般式〔3〕で示される第4級アンモニウム塩系薬剤の1種以上と結合していること、さらに好ましくは第4級アンモニウム塩系薬剤と非結合のアニオン性基を23mmol/kg以上有し、且つ抗菌性として静菌活性値が2.2以上であることを特徴とする抗菌性アクリル繊維により好適に達成することが出来る。

【0008】

〔化3〕



R1：炭素数8～21のアルキル基またはアルケニル基

R2：炭素数2～5のアルキレン基

R3およびR4：炭素数1～5のアルキル基

R5：炭素数1～5のアルキル基またはヒドロキシアルキル基

X：I, Cl, Br, NO₃, CH₃SO₄, C₂H₅SO₄, OH,

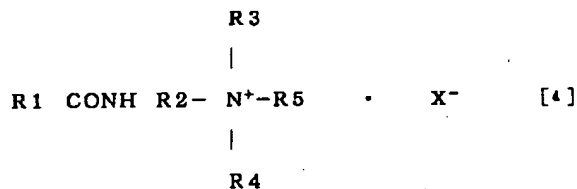
H₂PO₄, CH₃COOから選ばれる一種

【0009】またかかる抗菌性アクリル繊維はアクリロニトリル系重合体を湿式紡糸し緻密化工程の前にキトサンの酸性溶液を該繊維の細孔内に含浸させ、中和し不溶化したのち乾燥緻密化処理を施しアクリル繊維内部細孔にキトサンを担持せしめ、更に下記一般式〔4〕で示さ

れる第4級アンモニウム塩系薬剤の1種類以上を付与することを特徴とする抗菌性アクリル繊維の製造方法により製造される。

【0010】

〔化4〕



R1: 炭素数8~21のアルキル基またはアルケニル基

R2: 炭素数2~5のアルキレン基

R3およびR4: 炭素数1~5のアルキル基

R5: 炭素数1~5のアルキル基またはヒドロキシアルキル基

X: I, Cl, Br, NO₃, CH₃SO₄, C₂H₅SO₄, OH, H₂PO₄, CH₃COOから選ばれる一種

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳述する。本発明に用いられるアクリル繊維とはアニオン性基を有するアクリロニトリル系重合体からなる繊維であり、アクリロニトリル60重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上とアクリロニトリルと共重合し得る所望量のアニオン性基含有単量体と、必要に応じて他のビニル系単量体1種以上とからなるアクリロニトリル系共重合体から形成されるカチオン染料可染性アクリロニトリル系繊維が好ましい。なお、カチオン染料可染性（あるいは略称してカチオン可染性）とは、アクリル系繊維を構成する重合体分子中にアニオン性基を有しており、水溶液中でカチオン染料（解離してカチオンを生じる）とイオン結合することができる性質をいう。

【0012】アクリロニトリルと共重合し得るビニル系単量体としては、例えば酢酸ビニル等のビニルエステル類、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニルまたはビニリデン類、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等の（メタ）アクリル酸低級アルキルエステル類（以下（メタ）アクリル酸の記載はアクリル酸とメタアクリル酸の両方を表現するものとする）、アクリルアミド、スチレン等を挙げることができる。

【0013】本発明においては、繊維を構成する重合体はアニオン性基を有している必要がある。本発明でいうアニオン性基とはスルホン酸基、カルボン酸基等であり、これらのアニオン性基を含有した重合体とする為には、アクリロニトリルと係るアニオン性基を含有した単量体即ちアニオン性基含有単量体とを共重合させる必要がある。但し、アクリロニトリルを重合させる際に使用されるレドックス触媒、殊に還元剤として酸性亜硫酸塩を使用した場合に重合体末端に導入されるスルホン酸基等も所望量のアニオン性基の一部に充当し得ることは言うまでもない。

【0014】しかし、目的の繊維が、抗菌性のレベルが低く染色性にしても余程淡色に染まれば良いという程度の低いレベルである場合を除き、導入された触媒残基量程度のアニオン性基では不満足という場合が多い。係る

場合や上述の触媒系などとは異なる触媒系で全く触媒残差からのアニオン性基が期待出来ない場合は、必要量との不足分を、あるいは必要量の全てをアニオン性基含有単量体から導入することが必要である。

【0015】いずれの方法にしろ、重合体中に有すべきアニオン性基の量には本質的な限定は無い。ただ、該アニオン性基は、一部は第4級アンモニウム塩系薬剤（後述）と結合して該薬剤の洗濯等による溶出や脱落を防いで耐久性のある抗菌性能の維持に寄与し、残部即ち前記薬剤と非結合のアニオン性基は該重合体でなる繊維のカチオン染料可染性を担っている。なお、後述するが、本発明の繊維は繊維の細孔が担持するキトサンによっても抗菌性が与えられている。つまり抗菌性は前記薬剤とキトサンの双方から与えられるのである。従って重合体中のアニオン性基の量は、繊維に要求されるカチオン可染性ならびに抗菌性によって変化するのであり、同一の抗菌性のレベルであっても、その抗菌性レベルを第4級アンモニウム塩系薬剤とキトサンがいかなる分率で負担するかによっても必要なアニオン性基の量は変わる。

【0016】一般にカチオン可染性は、上述した非結合のアニオン性基の量に依存するが、黒、紺、エンジなどの濃色に染色するためには、この非結合のアニオン性基を20mmol/kg以上、さらに濃色のカチオン可染性を求める場合は23mmol/kg以上を含有させることが好ましい。係る役割を担うアニオン性基を重合体に導入するアニオン性基含有単量体としては、アクリロニトリルと共重合し得る限り特に限定されないが、メタアリルスルホン酸ソーダ、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ、パラスチレンスルホン酸ソーダ、ビニルスルホン酸ソーダ等のスルホン酸基含有単量体、アクリル酸ソーダ、メタクリル酸ソーダ等のカルボン酸基含有単量体等を挙げることができる。

【0017】このようにしてアニオン性基を導入されたアクリロニトリル系重合体は、通常のポリアクリロニトリルの溶剤に溶解して紡糸原液となし、湿式紡糸される。但し、本発明の繊維は繊維内部に細孔を有していることが必要である。本発明でいう細孔とは、繊維表面に

開孔しており表面以深の部分即ち繊維内部で空孔を形成しているものである。係る特殊な多孔質アクリル繊維を得るには、ある程度の工夫をした、例えば、特開平3-161505号公報の開示する特殊な紡糸ノズルを用いて繊維表面に開孔しているマクロポイドを形成する方法、特開昭63-145345号公報、本出願人の出願による特開平07-150470号公報に記載の特殊な紡糸条件および凝固条件を採用した方法などが好適に採用できる。

【0018】すなわち、例えばロゲン酸ソーダ等の無機塩を溶剤に用いた場合では、上述の如くノズルから紡糸された液状繊維を $-3^{\circ}\text{C}\sim 15^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ の凝固条件で凝固させ、水洗、熱水中または蒸熱中で延伸することで多孔質アクリル繊維を得ることができる。また、溶剤が有機溶剤、例えばジメチルアセトアミドである場合も、凝固条件として該溶剤の濃度として好ましくは40%以下の水溶液を用いることにより目的の繊維が得られる。いずれも、緻密な構造を目指す通常の前液中重合体濃度や凝固条件よりも、幾分疎構造の方向になる条件を採用するのである。また、大事なことは、かくして形成された繊維に次に述べるキトサンを含浸せしめるまでは該繊維に緻密化処理を施してはならない、ということである。緻密化処理は繊維の細孔を程度の差こそあっても潰してしまうので、キトサンを担持せしめる機会がほとんど失われるからである。

【0019】本発明においてはかかる繊維内部に細孔を有する繊維に、キトサンの酸性溶液を含浸させ中和し不溶化せしめる。まず本発明でいうキトサンは、カニ、エビ等の甲殻類の外骨格を形成するキチン質から炭酸カルシウム、タンパク質等の夾雑物を酸およびアルカリ処理で除去して得られるキチンを濃アルカリ処理で脱アセチル化した塩基性多糖類である。本発明で使用するキトサンは酢酸や蟻酸などの酸性溶液に溶解し均一な溶液をなすこと、また、中和により不溶化することが可逆的に可能であれば特に限定されるものではないが、溶解性の観点から脱アセチル化度が40%以上、好ましくは60%以上であることが好ましい。ここでキトサンの付与量であるが繊維重量に対して2.8重量%で他の抗菌剤の付与がなくても十分な抗菌性(静菌活性値3以上)を示す。しかし、本発明の如く併用する他の抗菌剤即ち第4級アンモニウム塩系薬剤の寄与がある場合には、キトサンの付与量は要求される抗菌性能と他の抗菌剤量によって決定されるが、一般にはキトサン単独の場合より少量でよい。

【0020】多孔質アクリル繊維にキトサンの酸性溶液を含浸、中和し不溶化する手段は特に限定されないが、例えば次の様な方法がある。即ち湿式紡糸の熱水延伸工程を経た繊維束を、キトサン濃度が5重量%になるようにキトサンを2重量%酢酸に溶解した溶液に浸漬させて前記キトサンの溶液を繊維中の細孔に含浸させる。次い

で、キトサン浴を出た繊維束をpH10に調製した水酸化ナトリウム水溶液中に導き、キトサン溶液を中和せしめることで溶液状態から固体状態即ち水不溶化させる。これによりキトサンは繊維中の細孔内に固体状態で存在することになる。

【0021】さらに該繊維束は、乾燥緻密化工程において構造の緻密化が行われる。この工程において、繊維中の細孔は幾分収縮するため内部に保持していた固体状キトサンは強固に担持されることになる。この工程を経なければ、固体状であるとはいえ、キトサンの水等の作用による容易な繊維からの脱落が防げない。本工程により、繊維は十分な強伸度面の物性とキトサンの強固な担持力が与えられる。緻密化工程の条件としては通常の衣料用と大きく異なることはなく、例えば弛緩状態での調湿度下に於ける乾燥などが採用されるが、無論、緊張状態でのドラム式乾燥機なども採用できる。

【0022】本発明の繊維はかかる緻密化工程を経て細孔内にキトサンを担持した繊維に、更に前述の一般式[3]で示される第4級アンモニウム塩系薬剤の1種類以上を付与してなるものである。具体的には上述緻密化工程を経た繊維束に所定の薬剤をディップ方式、スプレー方式等により付与したもので、例えば、クリンパー予熱を利用した一例としては、本発明の特定薬剤を該処理槽液中に、繊維束に対して吸着せしめる目標量を添加し、次にクリンパーで一定に絞ることにより、繊維束に該薬剤を目標量付与し、その後、キヤー等を使用してスチーム弛緩熱処理することにより結合を完了させる。スチームとしては飽和水蒸気、過熱水蒸気等制限はないが、飽和水蒸気中で、 $105^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ で処理することが望ましい。リラックスさせる程度としては5~30%が好ましい。こうして薬剤は繊維を構成する重合体に存在するアニオン性基と結合し容易にはずれない化学構造をとる。この結合はイオン結合であると見られるが、本繊維が最終製品として使用される環境条件では解結合することはない。このことと上述したキトサンの担持形態の強固さが相まって、本発明繊維の耐久性のある抗菌性を担保する。

【0023】上述したように第4級アンモニウム塩系薬剤は繊維のアニオン性基と結合する、換言すればイオン性基を封鎖するのである。イオン性基は言うまでもなくカチオン染料の染着座席であるから、繊維のカチオン可染性は前記薬剤と非結合つまりフリーのアニオン性基の量に依存する。従って第4級アンモニウム塩系薬剤の付与量は、後にも述べるが要求される抗菌性レベル、カチオン可染性レベル、アニオン性基存在量を勘案して決定することになる。なお、係る薬剤の繊維への付与工程は、上述した緻密化工程の後でなければならない。即ち、薬剤付与を緻密化工程の前で施すと、薬剤は繊維構造が未だ疎構造にあるので、繊維表面にとどまらず繊維内部にまで侵入して内部のアニオン性基と結合する。こ

れでは繊維表面の薬剤存在量が少なくなり、可及的に抗菌性能の発現が乏しいものになってしまうからである。

【0024】係る第4級アンモニウム塩系薬剤としては、一般式〔3〕においてR1の炭素数は8～21が好ましく、8未満では抗菌性能が低下する。また、R1の炭素数が21を越えると抗菌性能の低下に加え、染色性が大幅に低下する。R2の炭素数は2～5が好ましく、5を越えると染色性が低下する。さらに、R3、R4、R5の炭素数は1～5が好ましく、5を越えると染色性が低下する。

【0025】本発明に係る第4級アンモニウム塩系薬剤として、好ましくは、ステアリル・アミド・プロピル・ジメチル・ヒドロキシエチル・アンモニウムナイトレート、セチル・アミド・プロピル・ジメチル・ヒドロキシエチル・アンモニウムナイトレート、ステアリル・アミド・プロピル・ジメチル・ヒドロキシエチル・アンモニウムクロライド、セチル・アミド・プロピル・ジメチル・ヒドロキシエチル・アンモニウムクロライド、ステアリル・アミド・プロピル・ジメチル・ヒドロキシエチル・アンモニウムブロマイド、ステアリル・アミド・エチル・ジエチル・ヒドロキシエチル・アンモニウムアセテート、ステアリル・アミド・エチル・ジエチル・ヒドロキシエチル・アンモニウムホスフェート、ステアリル・アミド・プロピル・ジメチル・エチルアンモニウムエチルサルフェート、セチル・アミド・プロピル・ジメチル・エチル・アンモニウムエチルサルフェート、ステアリル・アミド・プロピル・ジエチル・メチル・アンモニウムメチルサルフェート、セチル・アミド・プロピル・ジエチル・メチル・アンモニウムメチルサルフェート、ステアリル・アミド・プロピル・トリメチル・アンモニウムメチルサルフェート、セチル・アミド・エチル・ジエチル・メチル・アンモニウムメチルサルフェート、ステアリル・アミド・エチル・トリメチル・アンモニウムメチルサルフェート等を例示することが出来る。

【0026】また、該薬剤のアクリル繊維への付与量は一般的には0.2～2.0%owfが好ましく、さらに好ましいのは0.2～1.0%owfであるが、前述しているようにあくまでもキトサンとの抗菌性能の分担と染色性を加味して決めるべきであり、上記した薬剤の1種

$$\text{染色度 (\%)} = (\text{母液吸光度} - \text{残液吸光度}) / \text{母液吸光度} \times 100$$

【0029】

$$\text{マラカイトグリーン飽和染色量 (\%owf)} = 3.5 \times (\text{染色度}) / 100$$

【0030】

$$\text{非結合のアニオン性基量 (mmol/kg)} = \text{マラカイトグリーン飽和染色量} / 463 \times 10000$$

【0031】

【作用】本発明の繊維は、抗菌性を担うものとして繊維表面に開孔した細孔に担持されたキトサンと繊維を構成する重合体の持つアニオン性基に結合した第4級アンモニウム塩系薬剤を有し、かつカチオン可染性を担うものとして非結合のアニオン性基を備えている。従ってキト

とすることも数種の薬剤を混用することもある。付与量が0.2%owf未満では抗菌性を発現させるために必要なキトサンの担持量を増やす必要があり、そのためキトサンの濃厚溶液を作製しなければならず、また高粘度となるため細孔内への浸透が困難となる。また、2.0%owfを越えるとフリーのアニオン性基が減少するためカチオン染料であるマラカイトグリーンの飽和染色量が低くなり濃色染色が困難となる。アクリロニトリル系重合体に共重合によって導入するアニオン性基を増大させる手段も無いではないが、一般に高価になることから無制限には増やせられない。ここで濃色染色を可能とするカチオン可染性を示す為には繊維中の第4級アンモニウム塩系薬剤と非結合のアニオン性基量は23mmol/kg以上、好ましくは25mmol/kg以上必要である。23mmol/kgに満たない場合には黒、紺、エンジ等の濃色染色は困難となり、また、染色堅牢度、特に湿潤堅牢度に問題が生じることもあるが、特に濃色を目指すものでないならばこの限りではない。

【0027】なお、本発明でいう第4級アンモニウム塩系薬剤と非結合のアニオン性基量とは、マラカイトグリーン飽和染色量からマラカイトグリーンの分子量を463として下記数3の式により算出した値であり、マラカイトグリーン飽和染色量(重量%対繊維重量、%owf)は下記の条件で染色を行い、常法に従い残液比色法で吸光度を測定して、数1の式により染色度を求め、数2の式から算出したものをいう。

染液 : 保土ヶ谷化学株式会社製マラカイトグリーン 3.5%owf

pH調製剤 : 酢酸 1.5%owf

浴比 : 1/100

温度 : 100℃

時間 : 150分

測定法 : 日立製作所株式会社製U-2000型を用いて、620nmの光に対する吸光度を測定する。

なお、本法で求める染色度が70%を越える場合には、染液中のマラカイトグリーンを5.0%owfにして再測定したものをいう。

【0028】

【数1】

【数2】

【数3】

サンと前記薬剤が協同して抗菌性を発現するのであるから、一定の抗菌性を発現するのにキトサンを併用しない場合に比べ前記薬剤の結合量が少なくて済む。このことは結合したアニオン性基が少ないこと、同時に非結合のアニオン性基が多いことを意味するから高いカチオン可染性が得られることになる。なお、キトサンの抗菌作用

の機構は定かでないが、4級化したキトサンのカチオン性アミノ基が第4級アンモニウム塩系薬剤と同様に菌の細胞壁中の陰イオン構成物質を誘引し、その結果、細胞壁の生合成が阻害されるため、抗菌性が発現されるものと推定されている。

【0032】

【実施例】以下に本発明の理解を容易にするため実施例を示すが、これらはあくまで例示的なものであり、本発明の要旨はこれらにより限定されるものではない。なお、実施例中の部および百分率は特に断りのない限り重量基準で示す。実施例において記述する抗菌性能評価および洗濯条件は以下の方法により実施した。

【0033】(1) 抗菌性能

試験菌株：黄色葡萄球菌 *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P

試験方法：繊維製品衛生加工協議会（SEK）で定める方法により、滅菌試料布に試験菌のブイオン懸濁液を注加し、密閉容器中で、37℃、18時間培養後の生菌数を計測し、植菌数Aに対する同様の試験による標準布の菌数Bと試料布の菌数Cから、

$$\text{静菌活性値} = (\log B - \log A) - (\log C - \log A)$$

の式で求める静菌活性値を用いる。一般に静菌活性値が2.2以上であれば抗菌性能があると見なされるが、3.0以上が好ましい。

【0034】(2) 洗濯条件

JIS-L-0213の103法（家庭用洗濯機用）に従い、洗剤として第一工業製薬（株）製モノゲンユニを使用して洗濯を繰り返す。（10回、20回）

【0035】(3) ゲル繊維の細孔評価

ゲル繊維を凍結乾燥させた後の繊維重量（W1）、該乾燥繊維を水中に1時間浸漬した後1000Gの加速度の下で2分間脱水した後の重量（W2）から次式により算出した値であり、水の比重を1.00g/cm³、アクリル繊維の比重を1.17g/cm³として求めた、表

面に開孔している細孔の容積率である。

$$\text{細孔容積率} = \left[\frac{\{ (W2) - (W1) \}}{1.00} \right] / \left[\frac{(W1)}{1.17} \right] \times 100 (\%)$$

【0036】実施例1

常法に従ってアクリロニトリル91%、アクリル酸メチル8%、メタアリルスルホン酸ソーダ1%を重合させ、全スルホン酸基量30mmol/kgのアクリロニトリル系重合体を合成し、濃度46%のロダン酸ソーダ水溶液に溶解し、重合体濃度が12%である紡糸用原液を作製した。該原液を10%、5℃のロダン酸ソーダ水溶液中に公知である3d用口金を用いて押し出し、次いで冷延伸、水洗、熱延伸の工程を経て細孔率216%を有する多孔質アクリルゲル繊維を得た。この多孔質アクリルゲル繊維を、キトサン濃度を0～10重量%に調製したキトサン/2重量%酢酸溶液に30℃で1時間浸漬したのち、pH10に調整した水酸化ナトリウム水溶液で中和処理を行いキトサンを不溶化させた。中和後の繊維を水洗し、乾燥緻密化（弛緩状態、90℃）を施した。

【0037】次いでクリンパー予熱槽を使用して、70℃で第4級アンモニウム塩系薬剤としてステアリル・アミド・プロピル・ジメチル・ヒドロキシエチル・アンモニウムナイトレート、走行繊維束重量に対して純分で0～1%owf付与し、次にクリンパーを利用して絞り、クリンパー後の繊維束を127℃で7分間の弛緩湿熱処理を行った。常法により油剤付与、乾燥、カットして試料No. 1～6の繊維を得た。各試料の非結合スルホン酸基量、第4級アンモニウム塩系薬剤付与量、キトサン担持量、抗菌性、濃色染色性を評価した。なお、濃色染色性は保土谷化学（株）製Cath Black SBH5. 0%owfを用い、浴比1/100で染色初期温度60℃から昇温速度2℃/分でボイルまで加熱し、ボイル状態で1時間保持し、徐冷、水洗、乾燥したのち目視により評価した。結果を表1に記す。

【0038】

【表1】

試料 No.	非結合スルホン酸基 (mmol/kg)	4級塩素剤量 (%owf)	キトサン量 (%owf)	静菌活性 値	濃色染色性
1	30	0	2.0	2.0	○
2	30	0	1.0	1.4	○
3	28	0.1	1.0	2.4	○
4	28	0.1	0	1.6	○
5	26	0.2	1.0	2.6	○
6	23	0.5	1.0	3.2	○
7	20	1.0	1.0	3.6	×

注) 濃色染色性評価

- …… 良好な黒色である。
△ …… 一見黒色であるが用途が限定される。
× …… 黒色とは言えないレベルである。

【0039】表1の本発明の試料No. 3、5、6は、第4級アンモニウム塩系薬剤と非結合のアニオン性基を23mmol/kg以上有することにより優れた濃色染色性を有し、しかも繊維の細孔内にキトサンを担持し、かつ第4級アンモニウム塩系薬剤も付与されていることにより、いずれも静菌活性値2.2以上と十分な抗菌性を示している。また、これらの試料は繰り返し10回および20回の洗濯でも抗菌性能が低下しないという耐久性を有することも確認した。

【0040】一方、試料No. 1、2ではキトサン担持のみで第4級アンモニウム塩系薬剤を欠いているため濃色染色は可能であるが、静菌活性値2.0以下と抗菌性が得られない。又、試料No. 4では試料No. 3と比較し、同量の第4級アンモニウム塩系抗菌剤を付与しているにもかかわらず、キトサンを担持させていないため静菌活性値1.6と抗菌性が得られない。これらは「抗菌性」繊維と言えるものではない。これに対し、試料No. 7は第4級アンモニウム塩系薬剤を1.0%owf付与し、キトサンを併用することで極めて優れた抗菌性を示すものの、第4級アンモニウム塩系薬剤と結合していないアニオン性基量が20mmol/kgと少ない為、濃色染色性は劣っている。しかし、抗菌性アクリル繊維の用途は多岐であり、この繊維は高い抗菌性が必要であって淡色が許される分野には十分通用するものである。

【0041】

【発明の効果】本発明に係る抗菌性アクリル繊維は十分な抗菌性と濃色染色性を有している。これは本来、第4級アンモニウム塩系薬剤のみで抗菌性を付与しようとすると、アクリル繊維が持つスルホン酸基等に代表されるアニオン性基でなる染着座席を第4級アンモニウム塩系薬剤が封鎖してしまうため黒、紺、エンジ等の濃色染色が不可能になる。そこで第4級アンモニウム塩系薬剤の付与量を繊維の濃色染色性を損なわないレベルに抑え、即ち濃色染色が可能な非結合のアニオン性基を維持しつつ、その代わり不足する抗菌性能は染色性に影響を及ぼしにくいキトサンを担持することにより達成したのである。また、淡色に染色されれば良いというような要求の場合には、レドックス系重合触媒残基のアクリル重合体末端への導入量程度のアニオン性基があれば、必要な染色性が満たされ、かつキトサンによる高度な抗菌性が得られるのである。このように一般に従来の繊維に比べ、カチオン可染性のいろいろなレベルにおいて高い抗菌性を有するアクリル繊維を提供した点が特筆すべき効果である。また本発明の繊維は抗菌剤が化学結合しあるいは細孔に担持されているので、汗や洗濯等では容易に脱落せず、耐久性のある抗菌性を有する点も有利な効果である。このように優れた利点を有する本発明繊維は、糸、編織物、毛布、ボア類、不織布等に加工することができ、快適な衣料、寝装、インテリア製品、生活資材、産業資材等の用途分野に広く用いられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページコード (参考)
D 0 6 M 13/463		D 0 6 M 13/463	
// D 0 1 F 6/18		D 0 1 F 6/18	Z

Fターム(参考) 4C058 AA03 AA05 BB07 JJ02 JJ04
4H011 AA02 BA06 BB06 BB19 BC19
DE17 DH10
4L033 AA05 AB01 AC10 AC15 BA85
CA02 DA07
4L035 BB03 BB13 EE11 EE20 JJ14
KK09 MB06 MB12
4L038 AA11 AB10 BA18 BA48 CA01
CA06 CA08 DA08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.